

# ナトリウムオルソフェライトの結晶生成と相転移

—オストワルトの階段則の解析—\*

岡 本 祥 一\*\*

## Crystallization and Phase Transformation of Sodium Orthoferrites

—The Analysis of Ostwald's Step Rule—

Shoichi OKAMOTO

Upon heating mixtures of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powder and a liquid sodium hydroxide at around 200°C, unstable  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  crystallizes in the first reaction stage and transforms spontaneously to stable  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ . The process is typical of the Ostwald Step Rule. When  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is used as the starting material, instead of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , stable  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  always crystallizes out. It was clearly observed that even though the reactions are of the dissolution and recrystallization type, three-dimensional structural relations can be preserved between the reactant and the product crystals. The nucleation mechanism is discussed on the basis of topotaxy.

**Key word:** Sodium Orthoferrites/Dissolution and Recrystallization/Topotaxy/Ostwald's Step Rule.

### 1. まえがき

近年超微粒子の様々な物性およびその応用に関する研究開発が盛んである。超微粒子利用の一つの流れは、様々な条件下で析出する超微粒子の形状に注目して、たとえば針状あるいは板状などの異方的粒子を積極的に活用しようとするものである。特にこの傾向は磁気材料において顕著である。現在実用されている磁気テープ用記録媒体は長さ0.1~0.3  $\mu\text{m}$ 、巾0.02~0.04  $\mu\text{m}$ 程度の針状  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは $\alpha$ -Fe粒子である。また垂直磁気記録用媒体として六方晶バリウムフェライトを基本組成とする直径0.1  $\mu\text{m}$ 程度の六角板状粒子が開発されている。

形状異方性を示す微粒子の生成は、液相が介在する反応系での結晶の溶解析出反応を利用することが多い。つまり、出発原料としての固相が液相に一旦溶解し引続き新しい結晶が、自らの構造を反映した自形をなして析出する現象である。たとえば水溶液中に分散している六角板状微結晶の六方晶  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を酸化する。この六方微結晶は酸化の過程で不安定となり一旦溶解した後斜方晶系  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ あるいは $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ の針状微結晶として析出する。これらを出発原料として強磁性針状微結晶  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

あるいは $\alpha$ -Feを得ることができる。

溶解析出型と呼ばれる反応例はその他にも多くあるが、反応機作については詳らかでない。たとえばこの種反応の初期に熱力学的に不安定な結晶相が析出し、やがて安定相に変化する Ostwald の階段則がしばしば観測される。この現象は昔から有名であるが未だに原因は明らかでない。

ナトリウムオルソフェライト、 $\text{NaFeO}_2$ には二つの態種がある。三方晶系に属する  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ ( $\text{CsCl}_2$ 型構造、 $D_{3d}^6$ - $R\bar{3}m$ )は、低温安定相であり<sup>1)</sup>、760°C以上で高温相の  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$ (斜方晶、 $C_{2h}^2$ - $\text{Pna}2$ )に変態する<sup>2),3)</sup>。これらフェライトを得るには液相のカセイソーダまたは固相の炭酸ソーダを酸化鉄粉体に配合加熱すればよい。しかし反応の様相は全く異なる。前者の場合固液反応系となり100~200°Cの低温で反応が進む。後者では固体間反応のため600°C以上に加熱する必要がある。酸化鉄-鉄カセイソーダ系では結晶相の溶解析出、Ostwald の階段則が観察される。また形状異方性に富む微粒子の生成も見られる。そこでこの系に注目し、反応の機作について検討を行なった。

### 2. 実 験

$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は直径約0.2  $\mu\text{m}$ の微粒子粉体、 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は約0.3  $\mu\text{m}$ の立方状微粒子粉体をそれぞれ出発原料とした。 $\gamma$ 相から $\alpha$ 相への変態温度は350°C以上で観察された。

原稿受付 昭和61年4月9日

\* 1983年(昭和58)窯業協会学術賞受賞

\*\* 長岡技術科学大学電気系

これら酸化鉄にカセイソーダを必要量よりやや過剰に加え、少量の水で混和、スラリー状とし、Ag ボートに入れ電気炉で加熱した。反応生成物は Fe-K $\alpha$ 線を用いて解析した。 $\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$ では(10 $\bar{1}$ 4)と(11 $\bar{2}$ 0)、 $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$ では(220)と(311)、 $\alpha$ -NaFeO $_2$ では(111)と(211)、 $\beta$ -NaFeO $_2$ では(110)と(120)を用い予め求めておいた校正曲線から各相の存在比を推定した。

### 3. 結 果

#### 3.1 固相の溶解および析出

$\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$ および $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$ に溶融状態のカセイソーダを反応させた場合の粒子形態の変化を図-1に示す。微粒子

状  $\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$ は一旦溶解して粗大なプリズム状の形状異方性に富む  $\beta$ -NaFeO $_2$ として析出する。この結晶相は低温では不安定であるため自発的に再溶解し、安定相としての  $\alpha$ -NaFeO $_2$ が六角板状ないし菱面体の微粒子として再析出する。これに対し微粒状  $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$ から出発すると決して  $\beta$ -Fe $_2$ O $_3$ は析出せず、直接安定相としての  $\alpha$ -NaFeO $_2$ が析出する。この過程でも、明らかな粒子形態の変化が見られ、溶解そして析出を伴う生成反応であることがわかる。なおカセイソーダ配合量は反応に必要な量論組成より過剰に加えてある。過剰分のカセイソーダが溶媒として作用し、溶解析出反応を媒介する。さもないと反応が完結しない。

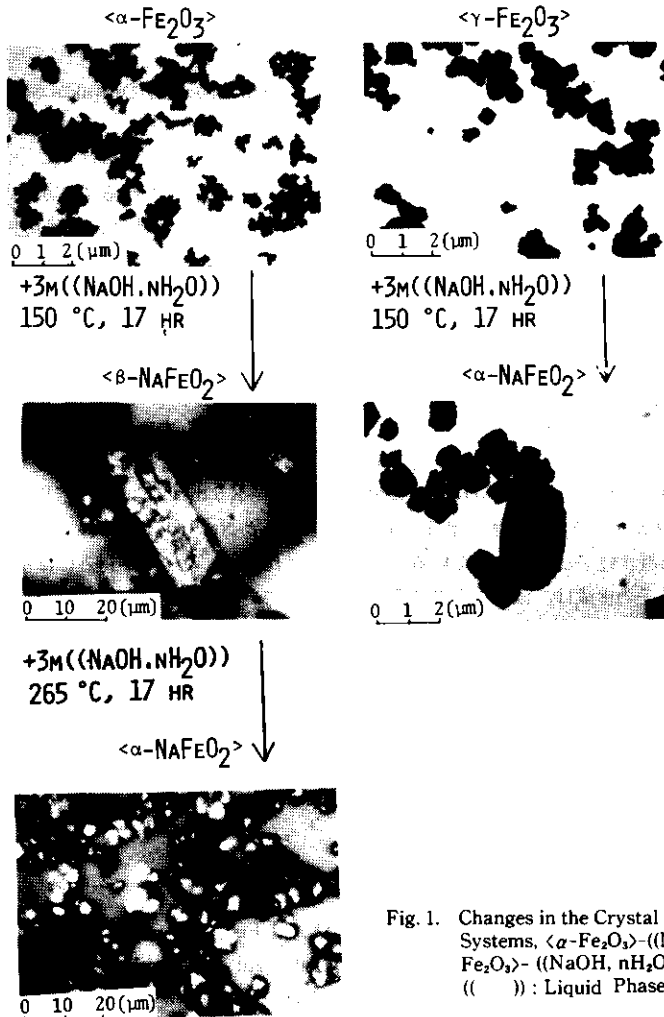


Fig. 1. Changes in the Crystal Shapes in the Reaction Systems,  $\langle \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rangle$ -((NaOH, nH $_2$ O)) and  $\langle \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rangle$ -((NaOH, nH $_2$ O)).  $\langle \rangle$ : Solid Phase, (( )): Liquid Phase.

### 3.2 酸化鉄-カセイソーダ反応系の特徴

図-2は $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に液状カセイソーダを反応させた場合の等温変化を示したものである。図-1の結果と合せてこの系で見られる反応の特徴を次に挙げる。

- (1) 液相のカセイソーダ存在下でフェライト生成反応が150℃以下の低温でも進む。
- (2) 低温安定相の $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ からは低温不安定相の $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$ が得られ、低温不安定相の $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ からは低温安定相の $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ が生成される。
- (3) 一旦析出した不安定相 $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$ は、自発的に安定相としての $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ に転移する。
- (4) 不安定相が最初に析出し、引き続き安定相に転移する反応経過は、まさに Ostwald の階段則に一致する。
- (5) 図-3および図-4は $\beta$ 相 $\rightarrow$  $\alpha$ 相への相転移速度の解析結果である。反応速度は一次式に従い、活性化エネルギーは約25 kcal (約1eV)と求められた<sup>4)</sup>。
- (6) 酸化鉄-カセイソーダ反応系では典型的な溶解析出型反応が観察される。

### 3.3 酸化鉄-炭酸ソーダ反応系

比較検討するために酸化鉄に炭酸ソーダを配合、加熱した。固相間反応によりナトリウムオルソフェライトが生成された。この系で見られる反応の特徴を次に挙げる。

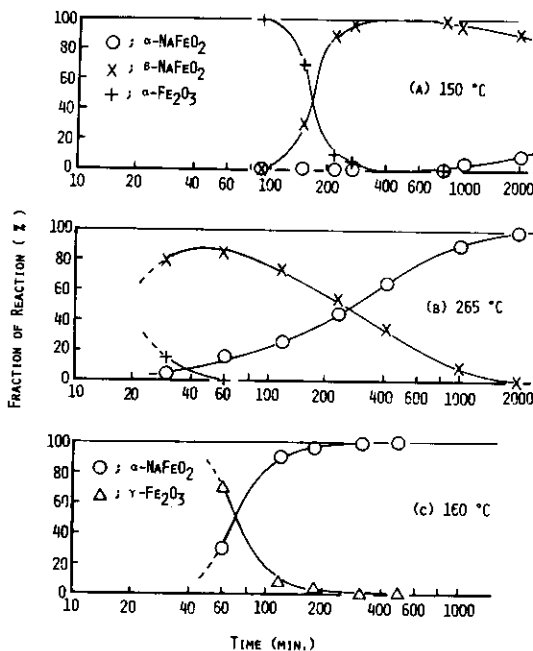


Fig. 2. Representative isotherms for the  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  systems

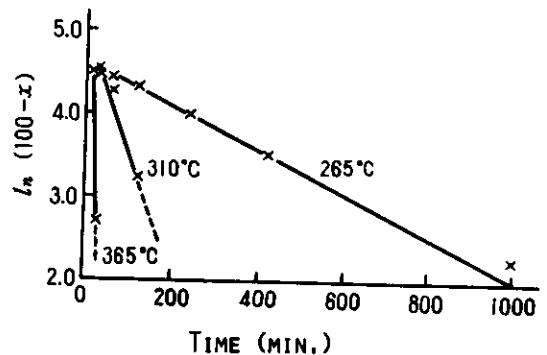


Fig. 3.  $\ln(100-x)$  versus Time Plot for the Phase Transformation from  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  to  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ . (x: Fraction of  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  formed)

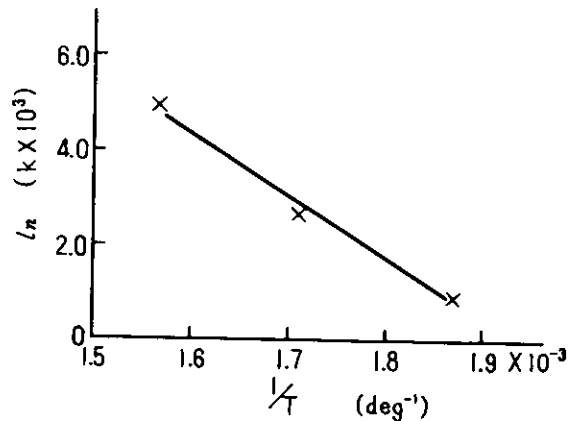


Fig. 4. Arrhenius Plot of the Rate Constants

- (1) フェライト生成反応は約600℃以上で進み始める。この温度は、一般に酸化物間の固相反応が開始される温度と一致する。
- (2) 固相反応により一旦生成された $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$ は、760℃以下の不安定温度領域において安定相へは変態しない。
- (3) しかし、0.87  $\text{PbO} \cdot 0.13 \text{B}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ 共析相などの融剤あるいは液相カセイソーダなどが少量でも共存すると、 $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$ は安定相の $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ へ自発的に変態する<sup>4)</sup>。
- (4)  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ から出発すると安定相としての $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ のみが生成され、 $\beta$ -相は生成されない。この点は液相カセイソーダと反応する場合と同じである。
- (5)  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は不安定相であり、そのスピネル格子中に空孔、 $\Delta$ を含むため約350℃以上で安定相としての $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に変態する。しかし、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 共存下において

は変態に先立って、空孔が  $\text{Na}^+$  により置換されて安定化され、変態温度は  $700^\circ\text{C}$  程度にまで上昇する。それ故、ここで  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  の生成反応は、スピネル相としての安定化  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  との反応となる。空孔の置換反応は  $(2/3 \Delta + 1/3 \text{Fe}^{3+}) \rightarrow \text{Na}^+$  で示される。

#### 4. 考 察

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  あるいは  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  から出発して液相のカセイソーダあるいは固相の炭酸ソーダを配合し加熱した場合に見られる反応過程の特徴を、まとめて図-5に示す。熱力学的に安定な  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  からは、反応条件に無関係に不安定相の  $\beta\text{-NaFeO}_2$  が必ず生成され、対照的に熱力学的に不安定な  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  からは安定相の  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  が生成される。反応相と生成相との関係を支配する要因が熱力学的な因子だけではないことを示すものと解される。反応相と生成相との間に見られる密接な構造関係を考える必要がある。

反応固相としての  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  および  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と、生成固相としての  $\beta\text{-NaFeO}_2$  および  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  の結晶構造のつながりを図 6 (a)~(d) に示してある。これら酸化物の骨格構造を形成する  $\text{O}^{2-}$  の六方稠密の積み重ねは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\beta\text{-NaFeO}_2$  とで共通であり、 $-A-B-A-B-$  で示され、また  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  とで共通であり、 $-A-B-C-A-B-C-$  で示される。これら各酸化物の結晶構造とその特徴を表-1 に示す。

固相への物質の出入りを伴う反応において、母体となる出発固相と反応後の生成固相との間に、立体構造の強いつながりを認める場合がある。トポタキシーと言われる。この種反応は、酸化物のようなイオン結合性の強い固相の反応系で多く観察されている。酸化物の骨格を作り上げている  $\text{O}^{2-}$  の基本的配列が反応前後でもほぼそのまま保たれ、寸法の大きな酸素イオン間の隙間にイオン半径の小さい陽イオンが入り出しあるいは入れ換るといった反応が生ずるためと考えられる<sup>5)</sup>。

$\alpha$ -あるいは  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を配合加熱して、 $\beta$ -あるいは  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  が生成される固相反応も、この種トポタキシー型反応と考えられる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の  $\text{O}^{2-}$  は、 $-A-B-$  型の六方密充填の骨格構造を作る。その隙間の四面体位置の一部に  $\text{Na}^+$  が入り込み、同時に  $\text{Fe}^{3+}$  が八面体位置から別の四面体位置に移り変わる。結果として  $\beta\text{-NaFeO}_2$  が生成される。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  では、 $\text{O}^{2-}$  の  $-A-B-C$  型面心立方構造が  $\text{Na}^+$  の侵入と共に  $\langle 111 \rangle$  軸方向に伸び、酸素イオンの隙間の八面体位置に  $\text{Na}^+$  と  $\text{Fe}^{3+}$  が交互に層を形成して入り込む。そして  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  が生成される。このように陽イオンの侵入、拡散および位置交換だけで  $\beta\text{-NaFeO}_2$  あるいは  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  が生成され得るため、 $\text{O}^{2-}$  の骨格構造は保全され、反応前後で共通となる。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が  $\text{Na}^+$  を取込んで安定相としての  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  へ移行するためには、 $\text{O}^{2-}$  の骨格構造を  $-A-B$  型から  $-A-B-C$  型の配列へ組み替える必要がある。実際

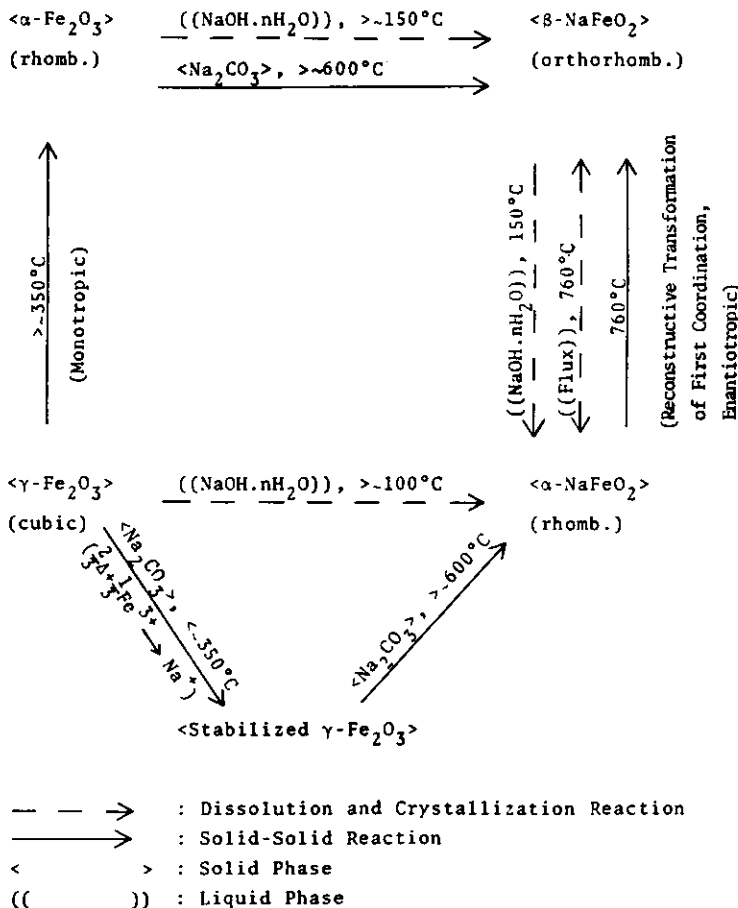


Fig. 5. Reaction paths in the formation of sodium orthoferrites

には熱力学的な安定性より、 $O^{2-}$ の骨格構造を組み替えるエネルギーを節約する型で反応が進み、 $\beta$ - $NaFeO_2$ を生ずる。ここでもし適当な極性溶媒が存在し、イオン結合を弱めて $O^{2-}$ の配列組替えが容易な環境を作り出すと、簡単に安定相、 $\alpha$ - $NaFeO_2$ への変態が進むことになる。

固相間反応では、上述のように酸化鉄の $O^{2-}$ の基本構造が崩れ難いことで現象の説明は可能である。これに対し、液相が存在する溶解析出型反応では、出発固相である酸化鉄が、明らかに一旦溶解し、生成相が核生成を経て成長するという過程をたどる。それにもかかわらず固相間反応における場合と同様に反応前後で構造のつながりが見られる。つまり $O^{2-}$ の基本構造が-A-B-型の $\alpha$ - $Fe_2O_3$ からは同じ型の $\beta$ - $NaFeO_2$ が析出する。核生成

過程で反応相の $O^{2-}$ の基本構造が生成相のそれに遺伝すると思えるを得ない。

明らかに出発固相としての酸化鉄は溶融カセイソーダに溶解する。そして一旦もし完全に均一な液相となり、そこで生成相の均一な核生成が生ずるとすれば、生成相が出発固相の構造の違いには無関係に、熱力学的に安定な $\alpha$ - $NaFeO_2$ が生じてよいはずである。実際はそうではないのであるから、出発固相の溶解は決して均一ではないと思えるを得ない。たとえば溶解成分の部分的濃度変動も当然あり得よう。そして局所的には出発固相が溶解過程で極微粒状になることも考えられよう。するとその極微粒子状粒に $Na^+$ が拡散侵入し、同時に $Fe^{3+}$ の再配列が起るものの、 $O^{2-}$ の基本構造は保存されるという機構が考

えられる。つまり出発固相の $O^{2-}$ の基本構造を引き継いだ結晶核が生成され得ることになる。基本的には固相間反応で見られるトポタキシーである。

このように溶解析出反応においても核生成過程でトポタキシー型反応が起り得るとすれば、固相反応と同様に $\alpha$ - $Fe_2O_3$ から $\beta$ - $NaFeO_2$ が析出し、 $\gamma$ - $Fe_2O_3$ からは $\alpha$ - $NaFeO_2$ が析出するという現象は説明できる。従って、オストワルドの階段則は構造論的な立場から理解することができよう。つまり、ここではトポタキシーがその原因であると考えることができる。

CarrおよびFyfe<sup>9)</sup>らによれば、非晶質シリカの結晶化過程に見られるOstwaldの階段則は、生成相のエピタキシー成長が原因としている。熱力学的な要因よりも、反応相と生成相との界面の原子配列が支配要因と考えられている。反応相の表面の原子配列に引きづられて生成相の構造が決まるとする考えは、著者らのトポタキシーが支配要因とする考え方と共通のものである。

Ostwaldの階段則に対する別の解釈は、反応相との接続界面で表面エネルギーが最小となる相が、熱力学的安定性に無関係に生

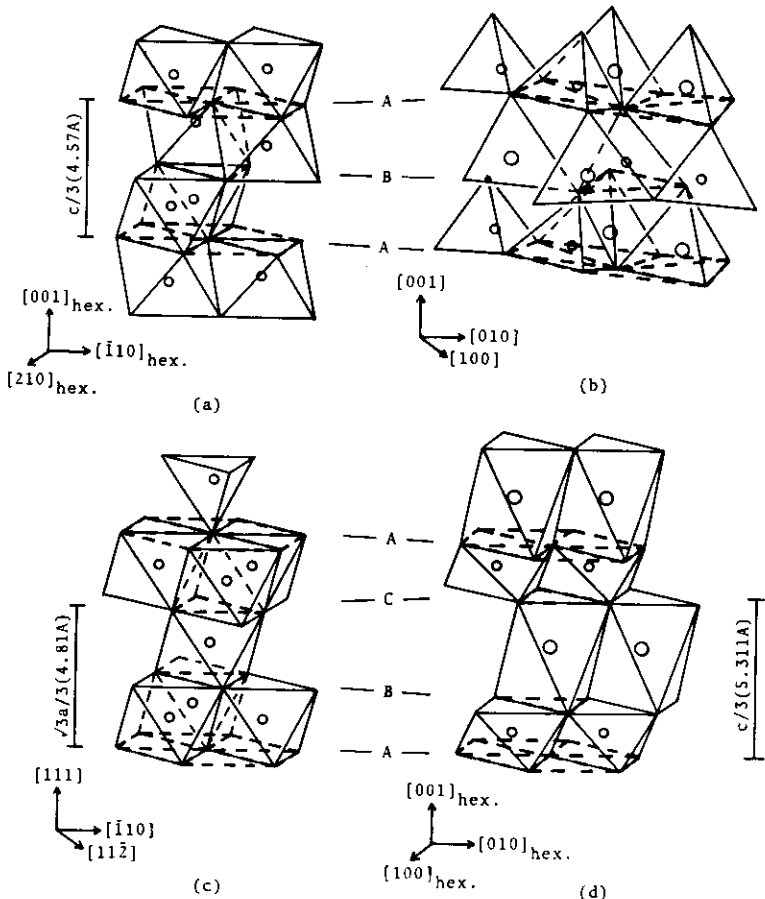


Fig. 6. Schematic diagrams showing structural relations between  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  and  $\beta$ - $NaFeO_2$ , and  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  and  $\alpha$ - $NaFeO_2$ . (a) Part of  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ; (b)  $\beta$ - $NaFeO_2$ ; (c) Part of  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  along the body diagonal direction; (d) Part of  $\alpha$ - $NaFeO_2$ . The O atoms are placed on the corner of the polyhedra. Large and small circles are Na and Fe.

Table 1. Crystal Data for  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, and Orientation Relationships between  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>, and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>.

	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\beta$ -NaFeO <sub>2</sub>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>
Space group	D <sub>3d</sub> <sup>5</sup> (D <sub>3c</sub> )	C <sub>2v</sub> (Pna2 <sub>1</sub> )		R <sub>3h</sub> (R $\bar{3}$ m)
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Spinel-like	CsCl <sub>2</sub> I
	Rhombohedral a = 5.4135Å $\alpha = 55^\circ 17'$	a = 5.672Å b = 7.316Å c = 5.377Å	a = 8.33Å	Rhombohedral a = 5.39Å $\alpha = 31^\circ 20'$
	Hexagonal a = 5.035Å c = 13.72Å			Hexagonal a = 3.019Å c = 15.934Å
	-A-B-A-B-	-A-B-A-B-	-A-B-C-A-B-C-	-A-B-C-A-B-C-
	Fe <sup>3+</sup> ; octa.	Fe <sup>3+</sup> ; tetra.	Fe <sup>3+</sup> ; octa.	Fe <sup>3+</sup> ; octa
		Na <sup>+</sup> ; tetra.	Fe <sup>3+</sup> ; tetra.	Na <sup>+</sup> ; octa.
			$\Delta$ ; octa	
	[001] <sub>hex</sub>	// [001]	[111]	// [001] <sub>hex</sub>
	[110] <sub>hex</sub>	// [010]	[110]	// [010] <sub>hex</sub>
	(001) <sub>hex</sub>	// (001)	(111)	// (001) <sub>hex</sub>

成されるとするものである<sup>7,8)</sup>。表面エネルギーはモル体積の逆数に比例する。それ故モル体積の最大の生成相が反応初期に現われることになる。表-2にここで取扱った各相のモル体積を示す。 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からも $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からもモル体積の大きい $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>の生成が期待されるが、実際は、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からモル体積の小さな $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>が常に生成され、上記の考え方とは一致していない。

他の一つの考え方は、反応前後でエントロピー変化が最小であるような生成相が最初に生ずるというものである<sup>9)</sup>。残念ながら熱力学的データが見られず、検討は困難であった。

$\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>から $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>への相転移反応、またはその逆反応は、構造の骨格を構成するO<sup>2-</sup>の配列、そして陽イオンの最近接関係までも組み変える、“reconstructive”な相転移である。一般に“reconstructive”な相転移反応の活性化エネルギーは、結合の切断がまず前提となる関係上、気化熱に匹敵するかなり高い値と言われている。例えばNa<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>の六方晶-斜方晶固相転移では、160kcal/molの高い値を示している<sup>10)</sup>。しかし、液相カセイソーダ存在下での溶解析出を伴う $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub>から $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>への“reconstructive”な相転移では、25 kcal/molとかなり小さな値が観測された。液相カセイソーダは、単に極性溶媒としてだけでなく、高濃度のOHが解離しており、このため“O<sup>2-</sup>→2(OH)<sup>-2</sup>”で示される陰イオン置換が反応固相表面から進行し、イオン結合を弱め、あるいは切断することが考えられ、活性化エネルギーの著しい低下を招くものであろう。同様なことがカセイソーダ水溶液を用いた水熱条件下でのTiO<sub>2</sub>のアナターゼからルチルへの相転移についても生じているのであろう<sup>8)</sup>。

Table2. Molar Volume of the Compounds (at R. T.)

$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.3	cm <sup>3</sup> /mole
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.5	cm <sup>3</sup> /mole
$\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>	25.3	cm <sup>3</sup> /mole
$\beta$ -NaFeO <sub>2</sub>	32.7	cm <sup>3</sup> /mole

## References

1. M. S. Goldsztaub, *Compt. Rend.* **196**, 280 (1933)
2. F. Bertaut AND P. Blum, *Compt. Rend.* **239**, 429(1954).
3. J. Thery AND R. Collongues, *Compt. Rend.*, **247**, 2003(1958).
4. S. Okamoto, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **363**, 222(1968).
5. たとえば岡本, 近, “マグネトセラミックス”, 技報堂出版 (1985), p244.
6. R. M. Camm AND W. S. Fyfe, *Amer. Miner.*, **43**, 908 (1958).
7. W. S. Fyfe, F. J. Turner, AND J. Verhoogen, *Geol. Soc. Amer. Mem.*, **73**, 259 (1958).
8. A. Matthews, *Amer. Miner.*, **61**, 419 (1976).
9. F. J. Turner, “Metamorphic Petrology- Mineralogical and Field Aspects” p. 403. McGraw-Hill, New York, 1968.
10. A. Bielanski, J. Nedoma, and W. Turowa, “Reactivity of Solids” (G. M. Schwab, Ed.), p.51. Elsevier, Amsterdam, 1965.